

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-216774

(43)Date of publication of application : 02.08.2002

---

(51)Int.Cl. H01M 4/68  
H01M 4/20  
H01M 4/73

---

(21)Application number : 2001-010119 (71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC  
MACH CO LTD  
(22)Date of filing : 18.01.2001 (72)Inventor : URAOKA YASUSHI  
WADA KEIICHI  
TANAKA NOBUKAZU  
SASAKI KAZUYA  
MUKOYA ICHIRO

---

## (54) POSITIVE ELECTRODE PLATE FOR LEAD ACID BATTERY AND ITS PRODUCING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode plate for a lead acid battery with superior adhesion to an active substance, improving in life property at a high temperature and capable of producing without increase in cost.

SOLUTION: A Sb compound is deposited on the surface of a Pb-Ca alloy positive electrode grid and the positive electrode grid on the surface of which the Sb compound is deposited is filled with a positive electrode active substance.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-216774

(P2002-216774A)

(43) 公開日 平成14年8月2日 (2002.8.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 4/68		H 0 1 M 4/68	Z 5 H 0 1 7
4/20		4/20	Z 5 H 0 5 0
4/73		4/73	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-10119 (P2001-10119)

(22) 出願日 平成13年1月18日 (2001.1.18)

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72) 発明者 浦岡 靖

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 和田 圭一

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(74) 代理人 100073450

弁理士 松本 英俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池用正極板及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活物質との密着性がよく、高温での寿命特性を向上させることができ、しかもコストを上げずに製造できる鉛蓄電池用正極板を得る。

【解決手段】 Pb-Ca系合金正極格子体の表面にSb化合物を付着させ、このSb化合物を表面に付着させた正極格子体に正極活物質を充填させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $Pb-Ca$  系合金正極格子体の表面に  $Sb$  化合物が付着され、この  $Sb$  化合物が表面に付着された前記正極格子体に正極活物質が充填されていることを特徴とする鉛蓄電池用正極板。

【請求項 2】 前記  $Sb$  化合物が  $Sb_2O_3$ 、 $Sb(OH)_3$  または  $Na[Sb(OH)_6]$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の鉛蓄電池用正極板。

【請求項 3】  $Pb-Ca$  系合金正極格子体を  $Sb$  化合物含有溶液中に浸漬させ、前記  $Pb-Ca$  系合金正極格子体を引き上げてその表面に存在する  $Sb$  化合物を乾燥させ、しかる後に該  $Sb$  化合物が表面に付着している前記正極格子体に正極活物質を充填することを特徴とする鉛蓄電池用正極板の製造方法。

【請求項 4】 前記  $Sb$  化合物含有溶液が  $Sb_2O_3$ 、 $Sb(OH)_3$  または  $Na[Sb(OH)_6]$  を含有した溶液であることを特徴とする請求項 3 に記載の鉛蓄電池用正極板の製造方法。

【請求項 5】 前記溶液中の  $Sb$  化合物含有量が 0.5 ~ 5.0 質量%であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の鉛蓄電池用正極板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、鉛蓄電池用正極板及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】  $Sb$  (アンチモン) を含有する鉛合金からなる正極集電体を用いる鉛蓄電池は、 $Sb$  を含有していない鉛合金からなる正極集電体を用いる鉛蓄電池に比べて電池使用時の電解液の減少が著しく多い。これは電池充電時に正極集電体から電解液中に溶出した  $Sb$  が負極活物質の表面に析出し、負極の水素過電圧が低下することにより、水素発生が促進されるためである。そのため、正極集電体として減液抑制効果の高い  $Pb-Ca$  合金が用いられている。

【0003】 しかしながら、 $Pb-Ca$  系合金からなる正極集電体は、高温耐蝕性が悪いという問題点がある。そのため、高温で使用すると、サイクル寿命特性が悪くなる。

【0004】 高温での寿命特性を向上させる方法としては、 $Pb-Ca$  合金シート上に  $Pb-Sb$  合金箔を圧着し、これをエキスパンド加工して集電体とする方法がある。しかしながら、この方法では圧着された  $Pb-Sb$  合金箔が剥離し易く、活物質との密着性が悪くなる問題点がある。また、 $Pb-Sb$  合金箔を圧着するのに設備が大掛かりとなり、コストアップする問題点がある。

【0005】 そこで、 $Sb$  を含む正極活物質を  $Sb$  を含まない正極集電体に充填した鉛蓄電池用正極板を、水若しくは希硫酸中で洗浄して極板表面部分の活物質中の  $Sb$  濃度を極板内層部に比べて低くした鉛蓄電池用正極板

が提案されている (特開平 10-312797 号)。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような鉛蓄電池用正極板では、 $Sb$  を含む正極活物質を  $Sb$  を含まない正極集電体に充填した後に、電解液中への  $Sb$  溶出を低減するために、水若しくは希硫酸中で洗浄して極板表面部分の活物質中の  $Sb$  濃度を極板内層部に比べて低くする工程が必要になり、コスト高になる問題点があった。また、 $Sb$  を含む正極活物質の表面を水若しくは希硫酸中で洗浄するため洗浄液中に  $Sb$  が溶け出し、その処理にコストがかかる問題点があった。

【0007】 本発明の目的は、活物質との密着性がよく、高温での寿命特性を向上させることができ、しかもコストを上げずに製造できる鉛蓄電池用正極板及びその製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る鉛蓄電池用正極板は、 $Pb-Ca$  系合金正極格子体の表面に  $Sb$  化合物が付着され、この  $Sb$  化合物が表面に付着された正極格子体に正極活物質が充填されていることを特徴とする。

【0009】 このように  $Pb-Ca$  系合金格子体の表面に  $Sb$  化合物が存在すると、 $Pb-Sb$  合金層を圧着したときのように圧着層が剥離することがなく、活物質との密着性がよい。また、正極集電体表面に  $Sb$  が存在するため、高温での寿命特性を向上させることができる。さらに、 $Sb$  を含む正極活物質の表面を水若しくは希硫酸中で洗浄する工程が不要になり、コストの上昇を防止することができる。

【0010】 この場合、 $Sb$  化合物は、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb(OH)_3$  または  $Na[Sb(OH)_6]$  のいずれでもよい。

【0011】 また、本発明に係る鉛蓄電池用正極板の製造方法は、 $Pb-Ca$  系合金正極格子体を  $Sb$  化合物含有溶液中に浸漬させ、この  $Pb-Ca$  系合金正極格子体を引き上げてその表面に存在する  $Sb$  化合物を乾燥させ、しかる後に該  $Sb$  化合物が表面に付着している正極格子体に正極活物質を充填することを特徴とする。

【0012】 このような製造方法によれば、 $Pb-Ca$  系合金格子体の表面に  $Sb$  化合物が存在することになり、 $Pb-Sb$  合金層を圧着したときのように圧着層が剥離することがなく、活物質との密着性がよい。また、正極集電体表面に  $Sb$  が存在するため、高温での寿命特性を向上させることができる。さらに、 $Sb$  を含む正極活物質の表面を水若しくは希硫酸中で洗浄する工程が不要になり、且つ  $Sb$  を含む洗浄液を処理する工程が不要になり、コストの上昇を防止することができる。

【0013】 この場合、 $Sb$  化合物含有溶液は、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb(OH)_3$  または  $Na[Sb(OH)_6]$  を含有した溶液を用いることができる。ま

た、溶液中の  $Sb$  化合物含有量は、0.5 ～5.0 質量%が望ましい。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る鉛蓄電池用正極板及びその製造方法の実施の形態の一例について説明する。

【0015】本例の鉛蓄電池用正極板は、 $Pb-Ca$  系合金正極格子体の表面に  $Sb$  化合物が付着され、この  $Sb$  化合物が表面に付着された正極格子体に正極活物質が充填された構造になっている。この場合、 $Sb$  化合物は  $Sb_2O_3$ 、 $Sb(OH)_3$  または  $Na[Sb(OH)_6]$  からなっている。

【0016】このような鉛蓄電池用正極板では、 $Pb-Ca$  系合金格子体の表面に  $Sb$  化合物が存在するので、 $Pb-Sb$  合金層を圧着したときのように圧着層が剥離することがなく、活物質との密着性がよくなる。また、正極集電体表面に  $Sb$  が存在するため、高温での寿命特性を向上させることができる。さらに、 $Sb$  を含む正極活物質の表面を水若しくは希硫酸中で洗浄する工程が不要になり、コストの上昇を防止することができる。

【0017】本例の鉛蓄電池用正極板の製造方法は、 $Pb-Ca$  系合金正極格子体を  $Sb$  化合物含有溶液中に浸漬させ、この  $Pb-Ca$  系合金正極格子体を引き上げてその表面に存在する  $Sb$  化合物を乾燥させ、しかる後に該  $Sb$  化合物が表面に付着している正極格子体に正極活物質を充填する。この場合、 $Sb$  化合物含有溶液としては、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb(OH)_3$  または  $Na[Sb(OH)_6]$  を含有した溶液を用いることができる。また、溶液中の  $Sb$  化合物含有量は、0.5 ～5.0 質量%が好ましい。

【0018】このような製造方法によれば、 $Pb-Ca$  系合金格子体の表面に  $Sb$  化合物が存在することになり、 $Pb-Sb$  合金層を圧着したときのように圧着層が剥離することがなく、活物質との密着性がよい。また、正極集電体表面に  $Sb$  が存在するため、高温での寿命特性を向上させることができる。さらに、 $Sb$  を含む正極活物質の表面を水若しくは希硫酸中で洗浄する工程が不要になり、且つ  $Sb$  を含む洗浄液を処理する工程が不要になり、コストの上昇を防止することができる。

#### 【0019】

【実施例】本実施例では、鉛蓄電池を次のようにして製造した。なお、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0020】まず、鉛粉と、該鉛粉に対して13質量%の希硫酸（比重1.26：20℃）と、該鉛粉に対して12質量%の水とを混練して正極活物質ペーストを作った。正極板は、 $Pb-Ca$  系合金よりなるエキスパンド正極格子体を、0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 質量%の濃度の  $Sb_2O_3$  溶液中に30秒間浸漬させ、乾燥させた。その格子体に上記正極活物質ペーストと同

条件の正極活物質ペーストを充填してから、温度50℃、湿度95%中に18時間放置して熟成した後、110℃中に2時間放置して乾燥させて未化成正極板を作った。

【0021】次に、負極板を次のようにして作った。まず、鉛粉と、該鉛粉に対して13質量%の希硫酸（比重1.26：20℃）と、該鉛粉に対して12質量%の水とを混練して負極活物質ペーストを作った。この負極活物質ペースト73gを  $Pb-Ca$  系合金よりなるエキスパンド負極格子体に充填してから、温度50℃、湿度95%中に18時間放置して熟成した後、110℃中に2時間放置して乾燥させて未化成負極板を作った。

【0022】次に、未化成正極板7枚と未化成負極板8枚とを、各負極板に袋状セパレータを被せて両極板を交互に積層して各極板群を作った。そして、各極板群を電槽内に配置してから、電槽に電解液を注液して各未化成鉛蓄電池を作った。なお、電解液は比重1.225（20℃）の希硫酸である。

【0023】次に、これら未化成鉛蓄電池を9Aで42時間化成して鉛蓄電池を完成した。

【0024】完成した各鉛蓄電池を75℃の周囲温度で25Aで4分間放電した後、14.8Vで10分間充電する充放電を1サイクルとして充放電を繰り返し、480サイクル毎に56時間放置する。その後、582Aで30秒間放電し、その電圧を測定し、引き続き同様のサイクルを繰り返す。寿命回数は582Aで30秒目の電圧が7.2Vになる回数とした。

#### 【0025】

【表1】

$Sb_2O_3$ 濃度 (質量%)	寿命サイクル	累積減液量 (g/3360サイクル)
0.0	3400	900
0.5	3840	905
1.0	4100	907
2.0	4200	910
3.0	4200	912
4.0	4200	913
5.0	4300	930
6.0	4300	980

表1は、3360サイクルまでの各鉛蓄電池の累積減液量と寿命サイクル数を示している。本実施例の累積減液量は、 $Sb_2O_3$  を0～5.0質量%添加した場合とほぼ同程度である。しかしながら、 $Sb_2O_3$  を6.0質量%以上添加した場合においては、寿命サイクル数が悪くなる傾向にある。寿命特性は、0.5質量%～5.0質量%の濃度の  $Sb_2O_3$  溶液中に格子体を浸漬させたものは、これに当てはまらないものよりも良くなる。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明に係る鉛蓄電池用正極板は、 $Pb-Ca$  系合金格子体の表面に  $Sb$  化合物を存在させているので、 $Pb-Sb$  層を圧着したときのように圧着層が剥離することがなく、活物質との密着性がよい。また、正極集電体表面に  $Sb$  が存在するため、高温での寿命特

5

性を向上させることができる。さらに、S bを含む正極活物質の表面を水若しくは希硫酸中で洗浄する工程が不要になり、コストの上昇を防止することができる。

【0027】また、本発明に係る鉛蓄電池用正極板の製造方法は、P b-C a系合金正極格子体をS b化合物含有溶液中に浸漬させ、このP b-C a系合金正極格子体を引き上げてその表面に存在するS b化合物を乾燥させ、しかる後に該S b化合物が表面に付着している正極格子体に正極活物質を充填するので、P b-C a系合金

6

格子体の表面にS b化合物が存在することになり、P b-S b層を圧着したときのように圧着層が剥離することがなく、活物質との密着性がよい。また、正極集電体表面にS bが存在するため、高温での寿命特性を向上させることができる。さらに、S bを含む正極活物質の表面を水若しくは希硫酸中で洗浄する工程が不要になり、且つS bを含む洗浄液を処理する工程が不要になり、コストの上昇を防止することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 田中 伸和

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号  
新神戸電機株式会社内

(72)発明者 佐々木 一哉

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号  
新神戸電機株式会社内

(72)発明者 向谷 一郎

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号  
新神戸電機株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA01 AS01 AS10 BB13 BB14  
DD05 EE02 HH01  
5H050 AA05 AA07 BA09 CA06 CB15  
DA02 DA09 EA02 FA04 GA02  
GA13 HA01 HA12